

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-122296

(43)Date of publication of application : 12.05.1995

(51)Int.Cl.

H01M 10/40  
H01M 4/58  
// H01M 4/02

(21)Application number : 05-285666

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 20.10.1993

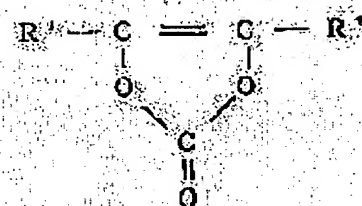
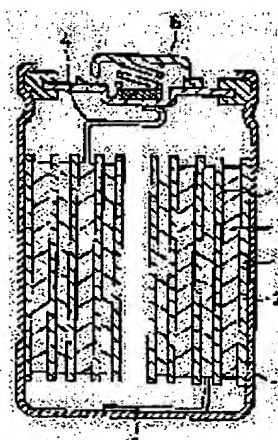
(72)Inventor : SHOJI YOSHIHIRO  
YAMAMOTO YUJI  
SUEMORI ATSUSHI  
NISHIO KOJI  
SAITO TOSHIHIKO

## (54) NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To enhance cycle characteristic of a battery having a negative electrode made of a carbon material by including a vinylene carbonate derivative of specific structure into a non-aqueous electrolyte.

CONSTITUTION: Containing of a vinylene carbonate derivative expressed by the formula into a non-aqueous electrolyte can restrain decomposing deterioration of the non-aqueous electrolyte because the derivative is stable with respect to lithium and is liable to exist in the vicinity of a negative electrode 2. A positive electrode 1 and the negative electrode 2 are housed inside a negative electrode can 7 in a spirally wound state via a separator 3, into which the non-aqueous electrolyte is injected. The positive electrode 1 is connected to a positive electrode outside terminal via a positive electrode lead 4 while the negative electrode 2 is connected to the negative electrode can 7 via a negative electrode lead 5 so that chemical energy generated inside the battery can be taken out as electric energy. In the formula, R1 and R2 independently represent an alkyl group having 1-3 carbon numbers. Furthermore, the use of 3,4- dimethylvinylene carbonate as a solvent of the non-aqueous electrolyte during electric charging/discharging can enhance a cycle characteristic.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3213459

[Date of registration] 19.07.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開平7-122296

(43)公開日 平成7年(1995)5月12日

(51)Int.Cl.<sup>9</sup>  
H 0 1 M 10/40  
4/58  
// H 0 1 M 4/02

識別記号  
A  
D

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平5-285666	(71)出願人	000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(22)出願日	平成5年(1993)10月20日	(72)発明者	小路 良浩 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内
		(72)発明者	山本 祐司 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内
		(72)発明者	末森 敦 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内
		(74)代理人	弁理士 松尾 智弘

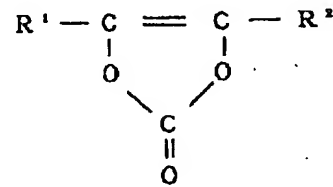
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

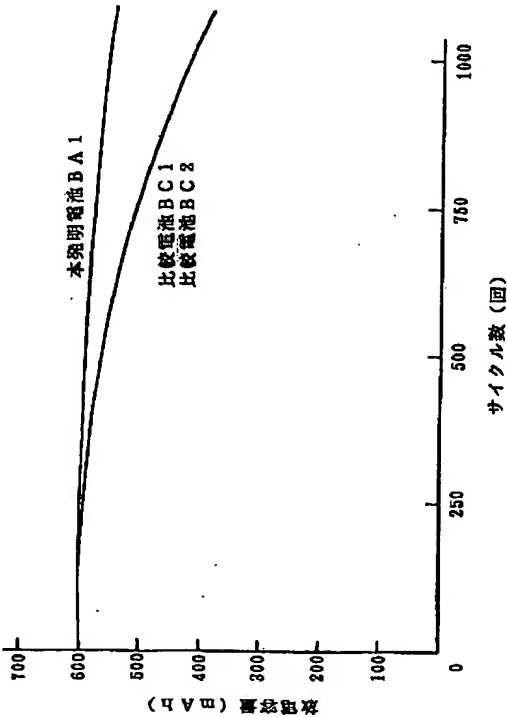
【構成】正極と、炭素材料を負極材料とする負極と、非水電解液とを備える非水電解液二次電池において、前記非水電解液に、化1に示すビニレンカーボネート誘導体が含まれている。

【化1】



〔但し、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は各独立して、炭素数1～3のアルキル基を表す。〕

【効果】炭素材料の表面における非水電解液の分解が抑制されるので、本発明電池は充放電サイクルの進行に伴う容量劣化率が小さくサイクル特性に優れる。

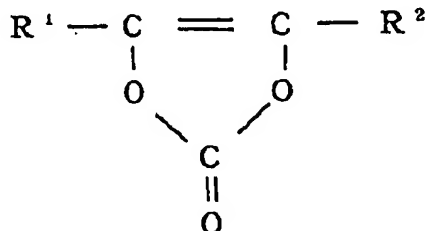


1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】正極と、炭素材料を負極材料とする負極と、非水電解液とを備える非水電解液二次電池において、前記非水電解液に、化1に示すビニレンカーボネート誘導体が含まれていることを特徴とする非水電解液二次電池。

## 【化1】



〔但し、 $R^1$  及び  $R^2$  は各独立して、炭素数1～3のアルキル基を表す。〕

【請求項2】前記炭素材料の格子面（002）面におけるd値（ $d_{002}$ ）が3.37Å以下である請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】前記非水電解液に、さらにエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート及びビニレンカーボネートよりなる群から選ばれた少なくとも一種の炭酸エステルが含まれている請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】前記ビニレンカーボネート誘導体の前記非水電解液中に占める割合が、5～50体積％である請求項1記載の非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水電解液二次電池に係わり、詳しくはサイクル特性の改善を目的とした、非水電解液の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、コークス、黒鉛等の炭素材料が、可撓性に優れること、樹枝状の電析リチウムの成長に因る内部短絡の虞れが無いことなどの理由から、従前の金属リチウムに代わる非水電解液二次電池の新しい負極材料として提案されている。

【0003】このように、負極材料として炭素材料を用いた電池では、非水電解液の種類により電池特性が大きく変化することが知られている。この場合、非水電解液にエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート又はビニレンカーボネート等の炭酸エステルを用いると、炭素材料からなる負極の電気化学的特性を十分に発揮させることができる。

【0004】しかしながら、炭素材料を負極材料として用い、且つ、炭酸エステルを非水電解液の溶媒として用いた場合には、充放電サイクルの進行に伴い炭素負極上で非水電解液がガスの発生を伴って分解するため電池容量が次第に低下するという問題が生じる。すなわち、炭

(2)

特開平7-122296

2

素材料と炭酸エステルとを組み合わせると高容量化が可能であるという利点がある反面、非水電解液の分解が生じ易いためサイクル特性が良くないという欠点があるのである。このような欠点は、結晶性が高い、すなわち黒鉛化度が大きい炭素材料を負極材料に用いた場合に特に生じ易い。

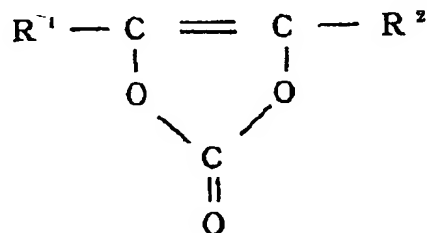
【0005】本発明は、以上の事情に鑑みなされたものであって、その目的とするところは、炭素材料を負極材料とする非水電解液二次電池のサイクル特性を改善するにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係る非水電解液二次電池（以下「本発明電池」と称する。）は、正極と、炭素材料を負極材料とする負極と、非水電解液とを備える非水電解液二次電池において、前記非水電解液に化2に示すビニレンカーボネート誘導体が含まれていることを特徴とする。

## 【0007】

## 【化2】



〔但し、 $R^1$  及び  $R^2$  は各独立して、炭素数1～3のアルキル基を表す。〕

【0008】上記化2で示されるビニレンカーボネート誘導体の具体例としては、3,4-ジメチルビニレンカーボネート、3,4-ジエチルビニレンカーボネート及び3,4-ジプロピルビニレンカーボネートが挙げられる。

【0009】非水電解液がビニレンカーボネート誘導体を含む場合には、当該誘導体はリチウムに対して安定であり、しかも負極の近傍に存在し易いということに起因して、非水電解液の分解劣化が抑制される。

【0010】特に、炭素材料の $d_{002}$ が3.37Å以下の結晶性の高い高容量の炭素材料を用いた場合には、非水電解液の分解劣化が特に著しく認められるので、本発明の効果が十分に発揮される。かかる結晶性の高い炭素材料としては、黒鉛（天然黒鉛及び人造黒鉛）の他、例えば高圧処理などにより結晶性を高めて $d_{002}$ 値を3.37Å以下にした変性コークスが挙げられる。

【0011】また、非水電解液の溶媒としては、ビニレンカーボネート誘導体の単独溶媒を用いることができる他、ビニレンカーボネート誘導体と他の溶媒との混合溶媒を用いることもできる。この場合、他の溶媒としては、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチ

## 3

ルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタンなどが例示されるが、この混合する溶媒がエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ビニレンカーボネート等の易分解性の炭酸エステルの場合に、化2に示すビニレンカーボネート誘導体を非水電解液中に含有させることによるサイクル特性改善効果が特に顕著に発現される。

【0012】さらに、非水電解液の溶媒が混合溶媒から成る場合に、ビニレンカーボネート誘導体の非水電解液に占める割合を5～50体積%に規制すれば、本発明の効果が一層発現されることになる。これは、同割合が5体積%未満の場合は、負極近傍に存在するビニレンカーボネート誘導体が少ないため、非水電解液の炭素材料表面での分解を十分に抑制することができなくなり、サイクル特性を十分に改善することができないからであり、一方同割合が50体積%を越えた場合は、非水電解液の電導度が低下して、充放電反応の円滑性が若干損なわれ、サイクル特性が低下するからである。

【0013】本発明は、炭素材料を負極材料として用いた場合に問題となっていた非水電解液の分解劣化を、当該非水電解液に化2に示すビニレンカーボネート誘導体を含有せしめることにより、非水電解液の分解を抑制し、もってサイクル特性の改善を実現したものである。それゆえ、正極材料、非水電解液の溶質などについては従来非水電解液二次電池用として提案され、或いは実用されている種々の材料を特に制限なく用いることが可能である。

【0014】正極材料（活物質）としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiFeO}_2$  が例示され、また非水系電解液の溶質としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  が例示される。

【0015】

【作用】非水電解液の溶媒としてビニレンカーボネート誘導体を単独で用いた場合には、ビニレンカーボネート誘導体はリチウムに対して安定であるので、非水電解液の分解劣化が抑制される。

【0016】また、非水電解液として、ビニレンカーボネート誘導体と他の易分解性の炭酸エステルとの混合溶媒を用いた場合には、ビニレンカーボネート誘導体を負極近傍に存在し易いため他の易分解性の炭酸エステルが負極に近づき難くなり、その結果易分解性の炭酸エステルの分解劣化が抑制されることになる。

【0017】因みに、金属リチウムを負極材料とする非水電解液二次電池においても、充放電サイクルの進行に伴い金属リチウムと非水電解液とが反応して反応生成物（有機物）からなる被膜が金属リチウムの表面に生成し、この被膜の生成により極板反応抵抗が増大して、サイクル特性が低下するという問題がある。しかし、金属リチウムが負極材料である場合は、たとえ非水電解液にビニレンカーボネート誘導体を含有せしめても、金属リ

## (3)

特開平7-122296

## 4

チウムと非水電解液との反応物被膜の生成を抑制できないため、サイクル特性が改善されることはない。従って、非水電解液へのビニレンカーボネート誘導体の添加によるサイクル特性改善効果は、負極材料が結晶性の高い炭素材料の場合にのみ認められる効果と言い得る。

【0018】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0019】（実施例1）単3型（AAサイズ）の非水電解液二次電池（本発明電池）を作製した。

【0020】〔正極〕正極活物質としての $\text{LiNiO}_2$ と導電剤としての人造黒鉛とを重量比9：1で混合して得た混合物を、ポリフッ化ビニリデンの5重量%N-メチルピロリドン（NMP）溶液に分散させてスラリーを調製し、このスラリーをドクターブレード法にて正極集電体としてのアルミニウム箔の両面に塗布した後、150°Cで2時間真空乾燥して正極を作製した。

【0021】〔負極〕黒鉛粉末（ $d_{002} = 3.35 \text{ \AA}$ 、 $L_c = 2000 \text{ \AA}$ ）を結着剤としてのポリフッ化ビニリデンの5重量%NMP溶液に分散させてスラリーを調製し、このスラリーをドクターブレード法にて負極集電体としての銅箔の両面に塗布した後、150°Cで2時間真空乾燥して負極を作製した。

【0022】〔非水電解液〕体積混合比率が30：70の3, 4-ジメチルビニレンカーボネート（3, 4-ジメチルVC；前記化2において、 $R^1$ 及び $R^2$ が共にメチル基のもの）とジメチルカーボネート（DMC）との混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ を1M（モル／リットル）の割合で溶かして非水電解液を調製した。

【0023】〔電池の作製〕以上の正負両極及び非水電解液を用いて単3型の本発明電池BA1を作製した。なお、セパレータとしては、ポリプロピレン製の微多孔膜（ヘキストセラニーズ社製、商品名「セルガード」）を使用し、これに先の非水電解液を含浸させた。

【0024】図1は作製した本発明電池BA1を模式的に示す断面図であり、図示の本発明電池BA1は、正極1、負極2、これら両電極を離間するセパレータ3、正極リード4、負極リード5、正極外部端子6、負極缶7などからなる。正極1及び負極2は、非水系電解液を注入されたセパレータ3を介して渦巻き状に巻き取られた状態で負極缶7内に収容されており、正極1は正極リード4を介して正極外部端子6に、また負極2は負極リード5を介して負極缶7に接続され、電池内部で生じた化学エネルギーを電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。

【0025】（比較例1）3, 4-ジメチルビニレンカーボネートとDMCとの混合溶媒に代えて、体積混合比率が30：70のエチレンカーボネートとDMCとの混

5

合溶媒を用いたこと以外は実施例1と同様にして、非水電解液を調製した。次いで、この非水電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして単3型の比較電池BC1を作製した。

【0026】（比較例2）3，4-ジメチルピニレンカーボネートとDMCとの混合溶媒に代えて、体積混合比率が30：70のピニレンカーボネートとDMCとの混合溶媒を用いたこと以外は実施例1と同様にして、非水電解液を調製した。次いで、この非水電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして単3型の比較電池BC2

【0027】〔サイクル特性〕本発明電池BA1及び比較電池BC1、BC2（サイクル初期の放電容量はいずれも600mAhである。）について、200mAで充電終止電圧4.2Vまで充電した後、200mAで放電終止電圧2.75Vまで放電して、各電池のサイクル特性を調べた。結果を図2に示す。

【0028】図2は、各電池のサイクル特性を、縦軸に放電容量（mAh）を、また横軸にサイクル数（回）をとって示したグラフであり、同図に示すように本発明電池BA1の1000サイクル目の放電容量は、550mAh（容量劣化率：8%）と大きいものに対して、比較電池BC1、BC2の1000サイクル目の放電容量は共に420mAh（容量劣化率：30%）と小さい。このことから、充放電サイクル時の非水電解液の分解に起因する放電容量の低下が、非水電解液の溶媒に3，4-ジメチルピニレンカーボネートを含有させることにより顕著に抑制されることが分かる。

【0029】（3，4-ジメチルピニレンカーボネートの体積混合比率とサイクル特性との関係）正極活物質として $\text{LiCoO}_2$ を用い、且つ、3，4-ジメチルピニレンカーボネートとDMCとの体積混合比率を0：100、5：95、10：90、20：80、30：70、40：60、50：50、60：40、70：30、80：20、90：10又は100：0としたこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池及び比較電池を作製した。次いで、先と同じ条件で充放電サイクル試験を行って各電池の1000サイクル目の容量劣化率を求め、3，4-ジメチルピニレンカーボネートとDMCとの体積混合比率と、サイクル特性との関係を調べた。結果を

【0030】図3は、縦軸に放電容量（mAh）を、また横軸に3，4-ジメチルピニレンカーボネートとDMCとの体積混合比率をとって示したグラフであり、同図に示すように、非水電解液に対する3，4-ジメチルピニレンカーボネートの割合を5～50体積%とした場合に、容量劣化率を特に小さくすることができ、優れたサイクル特性を発現する非水電解液二次電池が得られることが分かる。

【0031】（実施例2） $\text{LiNiO}_2$ に代えて $\text{LiC}$

(4)

特開平7-122296

6

$\text{O}_2$ を正極活物質に用いたこと以外は実施例1と同様にして正極を作製し、且つ3，4-ジメチルピニレンカーボネートとDMCとの混合溶媒に代えて3，4-ジエチルピニレンカーボネート（前記化2において、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ が共にエチル基のもの）の単独溶媒を用いたこと以外は実施例1と同様にして、非水電解液を調製した。次いで、これら正極及び非水電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして単3型の本発明電池BA2を作製した。

【0032】（比較例3）3，4-ジエチルピニレンカーボネートの単独溶媒に代えてエチレンカーボネートの単独溶媒を用いたこと以外は実施例2と同様にして、非水電解液を調製した。次いで、この非水電解液を用いたこと以外は実施例2と同様にして単3型の比較電池BC3を作製した。

【0033】（比較例4）3，4-ジエチルピニレンカーボネートの単独溶媒に代えてピニレンカーボネートの単独溶媒を用いたこと以外は実施例2と同様にして、非水電解液を調製した。次いで、この非水電解液を用いたこと以外は実施例2と同様にして単3型の比較電池BC4を作製した。

【0034】〔サイクル特性〕本発明電池BA2及び比較電池BC3、BC4について、前記サイクル特性試験と同様の条件で充放電して、各電池のサイクル特性を調べた。結果を図4に示す。

【0035】図4は、各電池のサイクル特性を、縦軸に放電容量（mAh）を、また横軸にサイクル数（回）をとって示したグラフであり、同図に示すように本発明電池BA2の1000サイクル目の放電容量は、330mAh（容量劣化率：15%）と大きいものに対して、比較電池BC3、BC4の1000サイクル目の放電容量は共に230mAh（容量劣化率：40%）と小さい。このことから、充放電サイクル時の非水電解液の分解に起因する放電容量の低下が、非水電解液の溶媒に3，4-ジエチルピニレンカーボネートを用いることにより顕著に抑制されることが分かる。

【0036】叙上の実施例では、本発明を単3型電池に適用する場合を例に挙げて説明したが、本発明電池はその形状に特に制限はなく、扁平型、角型など、他の種々の形状の非水電解液二次電池に適用し得るものである。

【0037】また、上記実施例では、ピニレンカーボネート誘導体として3，4-ジメチルピニレンカーボネート及び3，4-ジエチルピニレンカーボネートを用いる場合を例に挙げて説明したが、3，4-ジプロピルピニレンカーボネートなどの外、他のピニレンカーボネート誘導体を用いた場合にも同様の優れたサイクル特性を発現する非水電解液二次電池を得ることが可能である。

【0038】

【発明の効果】炭素材料の表面における非水電解液の分解が抑制されるので、本発明電池は充放電サイクルの進

(5)

特開平7-122296

7

8

行に伴う容量劣化率が小さくサイクル特性に優れるなど、本発明は優れた特有の効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 単3型の本発明電池の断面図である。

【図2】 本発明電池及び比較電池のサイクル特性を示すグラフである。

【図3】 3, 4-ジメチルピニレンカーボネートとDMCとの体積混合比率と、放電容量との関係を示すグラフ

である。

【図4】 本発明電池及び比較電池のサイクル特性を示すグラフである。

【符号の説明】

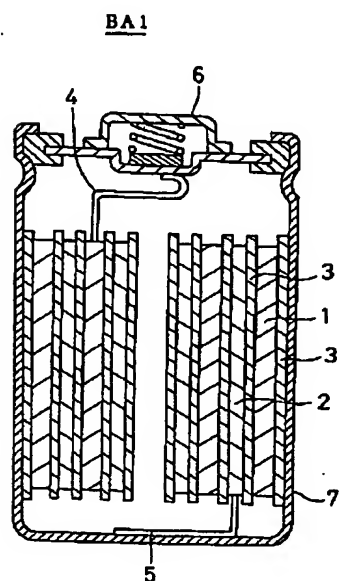
BA 1 本発明電池

1 正極

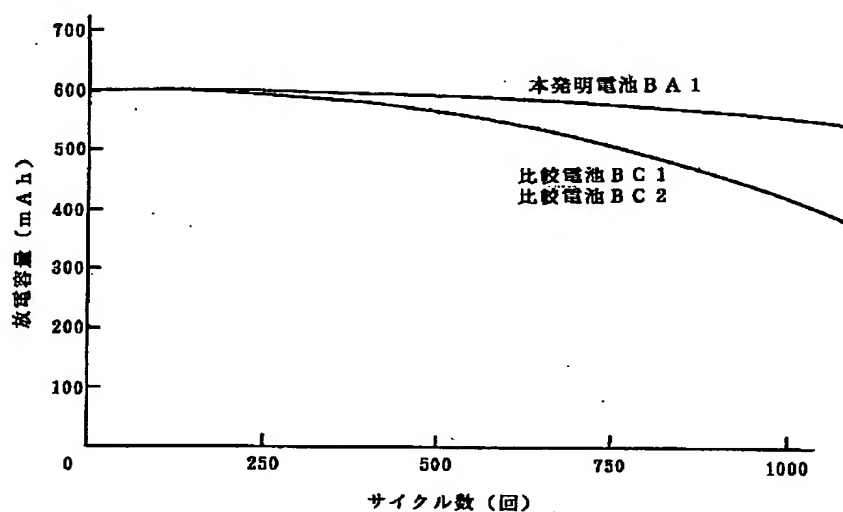
2 負極

3 セパレータ

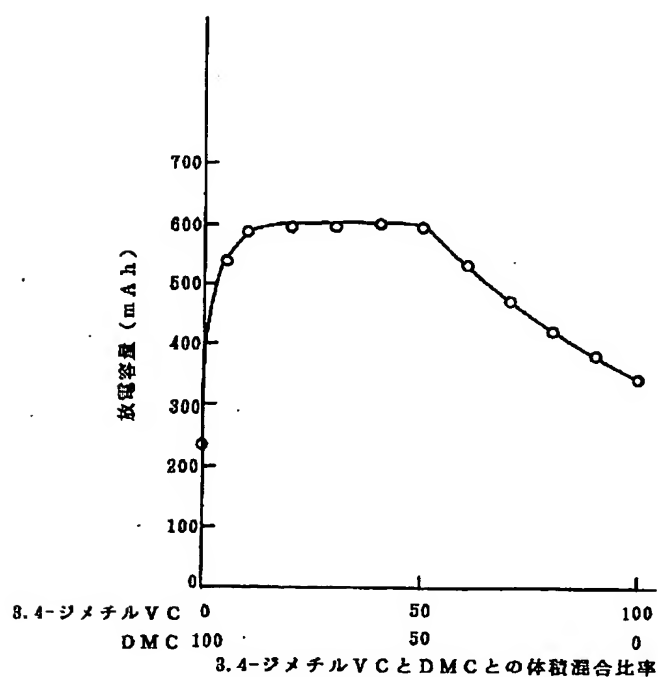
【図1】



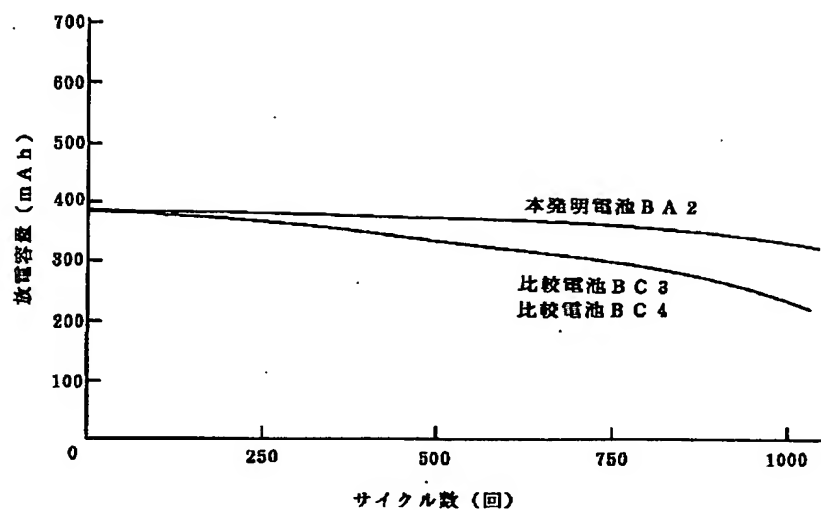
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 西尾 晃治  
大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋  
電機株式会社内

(72)発明者 斎藤 俊彦  
大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋  
電機株式会社内